

**Ordered mesoporous or mesostructure compounds based on an aluminium phase with cerium, titanium or zirconium oxide particles and an element in solid solution, useful as catalysts**

**Publication number:** FR2836067

**Publication date:** 2003-08-22

**Inventor:** CHANE CHING JEAN YVES

**Applicant:** RHONE POULENC CHIMIE (FR)

**Classification:**

**- international:** *B01J20/28; B01J23/10; B01J29/03; B01J29/04; B01J35/10; C01B37/00; C01F7/02; C01F17/00; C01G25/00; B01J35/00; B01J37/00; B01J20/28; B01J23/10; B01J29/00; B01J35/00; C01B37/00; C01F7/00; C01F17/00; C01G25/00; B01J37/00; (IPC1-7): B01J20/08; B01J20/28; B01J20/30; B01J21/04; B01J35/10; C01F7/02; B01J21/04; B01J103/26; B01J103/32; B01J103/34*

**- european:** *B01J23/10; B01J29/03A; B01J29/04A; B01J35/10; C01B37/00; C01F7/02; C01F7/02B; C01F17/00F; C01G25/00D*

**Application number:** FR20020001924 20020215

**Priority number(s):** FR20020001924 20020215

[Report a data error here](#)

**Abstract of FR2836067**

Mesostructured or ordered mesoporous compounds comprise a mineral phase of alumina in which crystalline particles of a compound of cerium, titanium or zirconium are dispersed, and presenting a chemical homogeneity such that the domains of heterogeneity are no more than 100 nm<sup>2</sup>. Independent claims are also included for the preparation of the material and its use.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**DELPHION**

No active trail

**Select CR****Stop J****RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION****Log Out** **Work Files** **Saved Searches**

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

**The Delphion Integrated View: INPADOC Record**Get Now: ☒ **PDF** | [File History](#) | [Other choices](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)View: Jump to:  ☒ Go to: [Derwent](#)☒ [Email this](#)

**Title:** **FR2836067A1: Ordered mesoporous or mesostructure compounds bas an aluminium phase with cerium, titanium or zirconium oxide particles element in solid solution, useful as catalysts**[\[French\]](#)

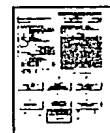
**Derwent Title:** Ordered mesoporous or mesostructure compounds based on an aluminium phase with cerium, titanium or zirconium oxide particles and an element in solid solution, useful as catalysts [\[Derwent Record\]](#)

**Country:** **FR France**

**Kind:** **A1 Application, First Publication** <sup>i</sup> (See also: [FR2836067B1](#) )

**Inventor:** **CHANE CHING JEAN YVES;**

**Assignee:** **RHODIA CHIMIE France**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

H  
R

**Published / Filed:** **2003-08-22 / 2002-02-15**

**Application Number:** **FR2002000001924**

**IPC Code:** Advanced: [B01J 23/10](#); [B01J 29/03](#); [B01J 29/04](#); [B01J 35/10](#); [C01B 37/00](#); [C01F 7/02](#); [C01F 17/00](#); [C01G 25/00](#); [B01J 35/00](#); [B01J 37/00](#);  
Core: [B01J 29/00](#); [C01F 7/00](#); more...  
IPC-7: [B01J 20/08](#); [B01J 20/28](#); [B01J 20/30](#); [B01J 21/04](#); [B01J 35/10](#); [B01J 103/26](#); [B01J 103/32](#); [B01J 103/34](#); [C01F 7/02](#);

**ECLA Code:** [B01J23/10](#); [B01J29/03A](#); [B01J29/04A](#); [B01J35/10](#); [C01B37/00](#); [C01F7/02](#); [C01F7/02B](#); [C01F17/00F](#); [C01G25/00D](#);

**Priority Number:** **2002-02-15 FR2002000001924**

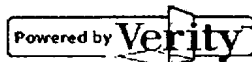
**INPADOC Legal Status:** None **Get Now:** [Family Legal Status Report](#)

**Family:**

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
	<a href="#">WO03068678A3</a>	2004-03-25	2003-02-11	MESOPOROUS COMPOUND COMPRIS MINERAL PHASE OF ALUMINIUM AND CERIUM, TITANIUM OR ZIRCONIUM O: PARTICLES AND, OPTIONALLY, AN ELEMENT IN SOLID SOLUTION IN SAII PARTICLES, THE PREPARATION METI THEREOF AND USES OF SAME
	<a href="#">WO03068678A2</a>	2003-08-21	2003-02-11	MESOPOROUS COMPOUND COMPRIS MINERAL PHASE OF ALUMINIUM AND CERIUM, TITANIUM OR ZIRCONIUM O: PARTICLES AND, OPTIONALLY, AN ELEMENT IN SOLID SOLUTION IN SAII PARTICLES, THE PREPARATION METI THEREOF AND USES OF SAME
	<a href="#">US20050123465A1</a>	2005-06-09	2005-01-31	Mesoporous compound comprising a min phase of aluminum and cerium, titanium or zirconium oxide particles and, optionally, element in solid solution in said particles, preparation method thereof and uses of s

<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">JP2005518326T2</a>	2005-06-23	2003-02-11	
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">FR2836067B1</a>	2004-05-21	2002-02-15	COMPOSE MESOSTRUCTURE HOMOGENE COMPRENANT UNE PHASE MINERALE D'ALUMINE ET DES PARTICULES AU MOINS PARTIELLEMENT CRISTALLINES D'UN COMPOSE DE CERIUM, DE TITANE OU ZIRCONIUM, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES UTILISATIONS
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">FR2836067A1</a>	2003-08-22	2002-02-15	COMPOSE MESOSTRUCTURE HOMOGENE COMPRENANT UNE PHASE MINERALE D'ALUMINE ET DES PARTICULES AU MOINS PARTIELLEMENT CRISTALLINES D'UN COMPOSE DE CERIUM, DE TITANE OU ZIRCONIUM, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES UTILISATIONS
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">EP1480910A2</a>	2004-12-01	2003-02-11	MESOPOROUS COMPOUND COMPRISING MINERAL PHASE OF ALUMINIUM AND CERIUM, TITANIUM OR ZIRCONIUM OXIDE PARTICLES AND, OPTIONALLY, AN ELEMENT IN SOLID SOLUTION IN SAID PARTICLES, THE PREPARATION METHOD THEREOF AND USES OF SAME
<input checked="" type="checkbox"/>	<a href="#">AU3222373AA</a>	2003-09-04	2003-02-11	MESOPOROUS COMPOUND COMPRISING MINERAL PHASE OF ALUMINIUM AND CERIUM, TITANIUM OR ZIRCONIUM OXIDE PARTICLES AND, OPTIONALLY, AN ELEMENT IN SOLID SOLUTION IN SAID PARTICLES, THE PREPARATION METHOD THEREOF AND USES OF SAME
8 family members shown above				

Other Abstract  
Info:



[DERABS C2003-767317](#)



[Nominate this for the Gallery...](#)

THOMSON


Copyright © 1997-2006 The Thomson







[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) |

**DELPHION**


No active trail

[Select CR](#)[Stop T](#)**RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**[Log Out](#) [Work Files](#) [Saved Searches](#)[My Account](#)Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#) [Derwent](#)**Derwent Record**[Email th](#)View: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#)Tools: [Add to Work File:](#) [Create new Work File](#)

- Derwent Title: **Ordered mesoporous or mesostructure compounds based on an aluminium phase with cerium, titanium or zirconium oxide particles and an element in solid solution, useful as catalysts**
- Original Title:  **WO03068678A2: MESOPOROUS COMPOUND COMPRISING A MINERAL PHASE OF ALUMINIUM AND CERIUM, TITANIUM OR ZIRCONIUM OXIDE PARTICLES AND, OPTIONALLY, AN ELEMENT IN SOLID SOLUTION IN SAID PARTICLES, THE PREPARATION METHOD THEREOF AND USES OF SAME**
- Assignee: **RHODIA CHIM** Standard company  
Other publications from [RHODIA CHIM \(RHOD\)...](#)  
**RHODIA CHIM SAS** Standard company  
Other publications from [RHODIA CHIM SAS \(RHOD\)...](#)  
**RHODIA INC** Standard company  
Other publications from [RHODIA INC \(RHOD\)...](#)
- Inventor: **CHANE C J Y; CHANE-CHING J;**
- Accession/Update: **2003-767317 / 200542**
- IPC Code: **B01J 20/08 ; B01J 23/00 ; C01B 37/00 ; C01F 17/00 ; B01D 53/86 ; B01D 53/94 ; B01J 20/28 ; B01J 20/30 ; B01J 21/04 ; B01J 21/044 ; B01J 21/06 ; B01J 23/10 ; B01J 23/100 ; B01J 29/03 ; B01J 29/033 ; B01J 35/00 ; B01J 35/000 ; B01J 35/10 ; B01J 37/00 ; B01J 37/000 ; C01B 33/02 ; C01F 7/02 ; C01F 7/022 ; C01G 23/02 ; C01G 25/00 ; C01G 25/02 ; F01N 3/10 ; F01N 3/28 ; B01J 21/04 ; B01J 103/26 ; B01J 103/32 ; B01J 103/34 ;**
- Derwent Classes: **[A97](#); [E37](#); [H06](#); [J04](#); [Q51](#);**
- Manual Codes: **A12-W11K(Catalysts and supports (polymer use)) , E10-J02C (Aliphatic olefinic hydrocarbons [general]) , E11-Q02(Removal, effluent treatment - processes, apparatus) , E31-F01(Removal of S compound(s) from wastes etc., optionally with recovery of S values [general]) , E31-H01(Removal of nitrogen oxides from waste gases etc. catalytically) , E31-N05B((Thio) CO, carbonyl compound) , H06-C03(Gaseous and liquid fuels - catalytic I.C. engine, pollution control) , J04-E03(Catalyst supports) , J04-E04 (Catalysts) , N03-A(Sc, Y, lanthanoid, Fr, Ra, actinoid - element, (hydr)oxide, inorganic salt, carboxylate catalyst) , N03-B(Ti, Zr, Hf - element, (hydr)oxide, inorganic salt, carboxylate catalyst [general]) , N03-E(Mn, Tc, Re - element, (hydr)oxide, inorganic salt, carboxylate catalyst)**
- Derwent Abstract: **( WO03068678A) Novelty** - Mesostructured or ordered mesoporous compounds comprise a mineral phase of alumina in which crystalline particles of a compound of cerium, titanium or zirconium are dispersed, and presenting a chemical homogeneity such that the domains of heterogeneity are no more than 100 nm2.  
**Detailed Description** - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the preparation of the material and its use.  
**Use** - The product is used as a catalyst or catalyst support for treatment of exhaust gases from automobile engines.  
**Advantage** - The main advantage of the compounds is their high homogeneity and thermal stability at temperatures up to 600 deg. C, even up to 700 deg. C.
- [Dwg.0/0](#)
- Family:

PDF Patent	Pub. Date	Derwent Update	Pages	Language	IPC Code
 <u>WO03068678A2</u> *	2003-08-21	200372	32	French	C01B 37/00
(N) AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW					
Des. States: (R) AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW					
Local appls.: <u>WO2003FR0000435</u> Filed:2003-02-11 (2003WO-FR00435)					
JP2005518326T2 =	2005-06-23	200542	33	English	C01F 17/00
Local appls.: Based on <u>WO03068678</u> (WO2003068678) <u>WO2003FR0000435</u> Filed:2003-02-11 (2003WO-FR00435) <u>JP2003000567822</u> Filed:2003-02-11 (2003JP-0567822)					
 <u>US20050123465A1</u> =	2005-06-09	200539	14	English	B01J 23/00
Local appls.: <u>US2005000504628</u> Filed:2005-01-31 (2005US-0504628) <u>WO2003FR0000435</u> Filed:2003-02-11 (2003WO-FR00435)					
 <u>EP1480910A2</u> =	2004-12-01	200478		French	C01B 37/00
Des. States: (R) AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI SK TR					
Local appls.: Based on <u>WO03068678</u> (WO2003068678) <u>EP2003000717395</u> Filed:2003-02-11 (2003EP-0717395) <u>WO2003FR0000435</u> Filed:2003-02-11 (2003WO-FR00435)					
 <u>FR2838427A1</u> =	2003-10-17	200375		French	C01B 37/00
Local appls.: <u>FR2002000004599</u> Filed:2002-04-12 (2002FR-0004599)					
 <u>AU3222373A1</u> =	2003-09-04	200428		English	C01B 37/00
Local appls.: Based on <u>WO03068678</u> (WO2003068678) <u>AU2003000222373</u> Filed:2003-02-11 (2003AU-0222373)					
 <u>FR2836067A1</u> =	2003-08-22	200372		French	B01J 20/08
Local appls.: <u>FR2002000001924</u> Filed:2002-02-15 (2002FR-0001924)					

 INPADOC  
Legal Status:


 First Claim:  
[Show all claims](#)

 Priority Number:

[Show legal status actions](#)

#### REVENDECATIONS

Application Number	Filed	Original Title
<u>FR2002000004599</u>	2002-04-12	COMPOSE MESOPOREUX COMPRENANT UNE PHASE ALUMINE, DES PARTICULES D'OXYDE DE CERIU, DE TITANE OU DE ZIRCONIU, ET UN ELEMENT EN SOLUTION SOLIDE DANS CES PARTICULES, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATIONS
<u>FR2002000001924</u>	2002-02-15	COMPOSE MESOSTRUCTURE HOMOGENE COMPRENANT UNE PHASE MINERALE D'ALUMINE ET DES PARTICULES AU MOINS PARTIELLEMENT CRISTALLINES D'UN COMPOSE DE CERIU, DE TITANE OU DE ZIRCONIU, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES UTILISATIONS

 Chemical  
Indexing Codes:

 Markush

[Show chemical indexing codes](#)

[Show Markush numbers](#)

Compound  
Numbers:  
Extended Polymer Index: [Show extended polymer index](#)

Specific Compound  
Numbers: [Show specific compounds](#)

Registry Numbers:  
Numbers:  
01[M3]:1881U  
02[M3]:1902U  
03[M3]:1901U  
04[M3]:1675U  
05[M3]:1674U  
06[M3]:1423U

Unlinked Registry Numbers: 1423U 1674U 1675U 1881U 1901U 1902U

Related Accessions:

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
C2003-210807	C		
1 item found			

Title Terms: ORDER COMPOUND BASED ALUMINIUM PHASE CERIUM TITANIUM ZIRCONIUM  
OXIDE PARTICLE ELEMENT SOLID SOLUTION USEFUL CATALYST

[Pricing](#) [Current charges](#)

**Derwent Searches:** [Boolean](#) | [Accession/Number](#) | [Advanced](#)

Data copyright Thomson Derwent 2003

**THOMSON**  
★

Copyright © 1997-2006 The Thomson

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) |

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication : 2 836 067

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : 02 01924

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : B 01 J 20/08, C 01 F 7/02, B 01 J 20/30, 20/28, 21/04,  
35/10 // (B 01 J 21/04, 103:34, 103:26, 103:32)

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 15.02.02.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 22.08.03 Bulletin 03/34.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE Société par actions  
simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : CHANE CHING JEAN YVES.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ COMPOSE MESOSTRUCTURE HOMOGENE COMPRENANT UNE PHASE MINERALE D'ALUMINE ET DES  
PARTICULES AU MOINS PARTIELLEMENT CRISTALLINES D'UN COMPOSE DE CERIU, DE TITANE OU DE  
ZIRCONIUM, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES UTILISATIONS.

⑤⑦ La présente invention a pour objet un composé mé-  
sostructuré ou mésoporeux ordonné comprenant une pha-  
se minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées  
des particules au moins partiellement cristallines d'un com-  
posé de cérium, de titane ou de zirconium, caractérisé en ce  
qu'il présente une homogénéité chimique telle que les do-  
maines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm<sup>2</sup>

L'invention concerne également un procédé de prépara-  
tion dudit composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné.

Les matériaux de l'invention peuvent être utilisés notam-  
ment dans le domaine de la catalyse.

FR 2 836 067 - A1



**COMPOSE MESOSTRUCTURE HOMOGENE COMPRENANT UNE PHASE  
MINERALE D'ALUMINE ET DES PARTICULES AU MOINS PARTIELLEMENT  
CRISTALLINES D'UN COMPOSE DE CERIUM, DE TITANE OU DE ZIRCONIUM,  
SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES UTILISATIONS.**

5

La présente invention a pour objet un composé mésostructuré homogène comprenant une phase minérale d'alumine, son procédé de préparation et ses utilisations.

10 Au sens strict du terme, les composés dits mésoporeux sont des solides présentant, au sein de leur structure, des pores possédant une taille intermédiaire entre celle des micropores des matériaux de type zéolites et celle des pores macroscopiques.

Plus précisément, l'expression "composés mésoporeux " désigne à l'origine un composé qui comporte spécifiquement des pores de diamètre moyen compris entre 2 et 50 nm, désignés par le terme de "mésopores". Typiquement, ces composés sont des  
15 composés de type silices amorphes ou paracristallines dans lesquelles les pores sont généralement distribués de façon aléatoire, avec une distribution très large de la taille des pores.

En ce qui concerne la description de tels composés, on pourra notamment se reporter à *Science*, vol. 220, pp. 365-371 (1983) ou encore au *Journal of Chemical  
20 Society, Faraday Transactions*, 1, vol. 81, pp. 545-548 (1985).

D'autre part, les composés dits "structurés" sont quant à eux des composés présentant une structure organisée, et caractérisés de façon plus précise par le fait qu'ils présentent au moins un pic de diffusion dans un diagramme de diffusion de rayonnement de type diffusion par des rayons X ou par des neutrons. De tels  
25 diagrammes de diffusion ainsi que leur mode d'obtention sont notamment décrits dans *Small Angle X-Rays Scattering* (Glatter et Kratky – Academic Press London – 1982).

Le pic de diffusion observé dans ce type de diagramme peut être associé à une distance de répétition caractéristique du composé considéré, qui sera désignée dans la suite de la présente description par le terme de "période spatiale de répétition" du  
30 système structuré.

Sur la base de ces définitions, on entend par " composé mésostructuré" un composé structuré possédant une période spatiale de répétition comprise entre 2 et 50 nm.

Les composés mésoporeux ordonnés constituent quant à eux un cas particulier de  
35 composés mésostructurés. Il s'agit en fait de composés mésoporeux qui présentent un agencement spatial organisé des mésopores présents dans leur structure, et qui de ce fait possèdent effectivement une période spatiale de répétition associée à l'apparition d'un pic dans un diagramme de diffusion.



Les composés mésostructurés ou mésoporeux ordonnés comprenant une phase minérale sont bien connus et présentent un grand intérêt, notamment dans le domaine de la catalyse, de la chimie d'absorption ou de la séparation membranaire.

En particulier les composés mésostructurés ou mésoporeux ordonnés comprenant une phase minérale d'alumine présente un grand intérêt dans le domaine de la catalyse. Aussi de façon à les adapter au mieux à ces différentes applications, on a cherché à les modifier de façon à améliorer leur efficacité dans ces différents domaines.

En effet les composés mésostructurés ou mésoporeux ordonnés comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules minérales ne sont pas parfaitement homogènes chimiquement, et par conséquent ne répondent pas parfaitement aux exigences des industriels.

Aussi l'objet de l'invention est de proposer des composés mésostructurés ou mésoporeux ordonnés comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules minérales, ledit composé mésostructuré ayant une bonne homogénéité chimique.

Dans ce but la présente invention propose un composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm<sup>2</sup>.

L'invention propose également un procédé de préparation dudit composé.

L'avantage des composés selon la présente invention est qu'en plus de leur grande homogénéité, ces composés sont stables thermiquement jusqu'à des températures d'environ 600°C et même jusqu'à des températures supérieures à 700°C. Cette stabilité est mesurée par comparaisons avec la surface d'un composé calciné préalablement à 500°C. On entend par là que lorsqu'on soumet le composé à un traitement thermique de 6 heures aux températures précitées, on observe, en plus de la conservation du caractère mésostructuré, un relativement bon maintien de la surface spécifique, c'est-à-dire que, suite au traitement thermique, la surface spécifique BET dudit composé ne varie en général pas d'un facteur excédant 60 %, ce facteur restant de préférence inférieur ou égal à 50 %, et avantageusement inférieur ou égal à 40 %. Le facteur de variation de la surface BET auquel il est fait référence est calculé par le ratio  $(S_i - S_f)/(S_i)$ , où "Si" désigne la surface spécifique BET mesurée après traitement thermique à 500°C; et où "Sf" désigne la surface spécifique BET mesurée après traitement thermique à 600°C ou 700°C.

D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront clairement à la lecture de la description et des exemples donnés à titre purement illustratif et non limitatif, qui vont suivre.

On entend par surface spécifique pour l'ensemble de la description, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

5 Tout d'abord l'invention a pour objet un composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines de composé de cérium, de titane ou de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm<sup>2</sup>.

10 En ce qui concerne la phase ou matrice minérale d'alumine, on entend par alumine des hydroxydes d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub>, des oxyhydroxydes d'aluminium AlO(OH) ou des oxydes d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Au sein de cette phase minérale sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines d'un composé de cérium, de titane, ou de zirconium. Ces particules de cérium, titane, zirconium sont des particules de dimension  
15 nanométrique.

On notera ici que la phase ou matrice minérale n'englobe pas totalement les particules de dimension nanométrique qu'elle contient. Dans ce cas, la phase minérale joue un rôle de liant entre les particules dont au moins une partie de la surface est ainsi accessible et dégagée de la phase minérale. Ainsi, au moins une partie des particules  
20 est en contact avec les parties poreuses constituant l'espace interne accessible par une phase gaz notamment, du matériau. On utilisera de ce fait parfois dans le reste de la description les termes « phase liante » au sujet de la phase minérale.

Par "particules de dimension nanométrique", on entend, au sens de la présente invention, des particules de préférence de morphologie sphérique ou isotrope dont au  
25 moins 50% de la population possède un diamètre moyen compris entre 1 et 10 nm et de préférence d'au plus 6nm, avec une répartition granulométrique de ces particules de préférence monodisperse. Ici et pour le reste de la description, les tailles des particules sont mesurées par microscopie électronique à transmission (MET).

De façon particulière, le terme "particules de dimension nanométrique" peut  
30 également désigner selon l'invention des particules fortement anisotropiques, de type bâtonnets, à la condition que, pour au moins 50% de la population de ces particules, le diamètre transversal moyen soit compris entre 1 et 10 nm et la longueur ne dépasse pas 100 nm, avec une répartition granulométrique de ces particules de préférence monodisperse.

35 De préférence les particules dispersées au sein de la matrice d'alumine sont des particules de diamètre de l'ordre de 3 à 5 nm. Les composés de cérium, de titane ou de zirconium des particules sont principalement des oxydes.

On notera aussi que la phase minérale liante peut, elle aussi, être constituée par un assemblage de particules de dimension nanométrique. Dans ce cas, les particules d'alumine ont de préférence un diamètre inférieur à celui des particules des composés de cérium, de titane ou de zirconium, par exemple de 1 à 5nm.

5... De ce fait, en ce qui concerne la structure du composé de l'invention, celui-ci  
6 présente des parois minérales qui peuvent être décrites comme constituées de  
7 domaines discrets de phase liante et de particules de dimension nanométrique.  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
999  
1000

Ces parois minérales délimitent un volume poreux avec accessibilité des surfaces des particules de dimension nanométrique du composé de cérium, de zirconium ou de titane par une phase gaz ou une phase liquide.

Les particules de dimensions nanométriques à base des composés des éléments cérium, titane ou zirconium qui sont présentes dans le matériau de l'invention sont des particules au moins partiellement cristallines, au sein desquelles l'oxyde métallique présente généralement un taux de cristallinité allant de préférence de 30 à 100 % en volume. Le taux de cristallinité volumique d'un oxyde métallique donné, présent au sein des particules de dimensions nanométriques du matériau de l'invention, peut être calculé par le rapport de l'aire du pic de diffraction mesurée par diffraction RX pour un échantillon du composé selon l'invention à l'aire du même pic de diffraction mesurée pour un échantillon témoin dudit oxyde à l'état totalement cristallisé, corrigé des coefficients d'absorption des oxydes correspondants.

La présence de ces particules partiellement cristallisées au sein de la phase minérale confère aux composés ou matériaux mésostructurés de l'invention, en plus d'un agencement ordonné de leur réseau de pores, un taux de cristallinité global généralement au moins égal à 10% en volume, et préférentiellement d'au moins 30% en volume, ce taux de cristallinité volumique global étant calculé en multipliant le taux de cristallinité volumique déterminé expérimentalement pour les particules, selon la méthode décrite ci-dessus, par la fraction de volume du matériau qui est occupée par lesdites particules. Plus particulièrement encore, le composé selon la présente invention présente un taux de cristallinité global en volume d'au moins 50% et encore plus préférentiellement d'au moins 60%.

Par "taux de cristallinité d'un matériau mésostructuré" au sens de l'invention, on entend le taux de cristallinité propre des parois de la structure, qui prend globalement en compte à la fois la cristallinité éventuelle de la phase minérale d'alumine ou phase liante et la cristallinité des particules de dimensions nanométriques incluses dans cette phase liante. A ce sujet, il faut donc bien souligner que la *cristallinité* du matériau, au sens de

l'invention, correspond à une organisation microscopique détectable notamment par diffraction (par exemple par diffraction de rayons X aux grands angles), qui est à distinguer en particulier de l'ordre présenté, à un niveau plus macroscopique, par la mésosstructure du matériau.

- 5 La phase minérale du matériau mésosstructuré de la présente invention intégrant les particules de dimension nanométrique définies précédemment constitue quant à elle une phase minérale, amorphe à partiellement cristalline, constituée d'alumine.

Plus particulièrement ledit composé présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 25 nm<sup>2</sup>.

- 10 Par homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus x nm<sup>2</sup>, on entend un composé qui présente une homogénéité chimique sur une surface de x nm<sup>2</sup> au moins. Par exemple par homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm<sup>2</sup> on entend un composé qui présente une homogénéité chimique à une surface d'au moins 10 nm x 10 nm sur coupes  
15 ultramicrotomes. Ceci signifie qu'il n'y a pas de différence dans la composition chimique des produits de l'invention entre différentes zones de surface de 100 nm<sup>2</sup>.

- Ces caractéristiques d'homogénéité sont déterminées par analyse MET-EDS. Plus particulièrement, le domaine d'hétérogénéité a été mesuré par la méthode de cartographie par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) en utilisant une  
20 microsonde de microscopie électronique à transmission (MET) sur des coupes ultramicrotomes. Ces analyses étant réalisées avec un microscope équipé d'une source de 300 KV (à confirmer) et les coupes ultramicrotomes possèdent une épaisseur de 80 nm, plus ou moins 20 nm.

- Dans un mode de réalisation préféré, le composé selon l'invention peut  
25 comprendre une phase minérale d'alumine au sein de laquelle sont dispersées des particules de cérium. Dans ce cas l'alumine et le cérium sont présents en quantité telle que le rapport atomique  $Ra = Al / (Ce + Al)$  est d'au plus 50%, de préférence au plus 25%.

- Le composé selon l'invention possède avantageusement une structure  
30 mésosstructurée dont l'épaisseur globale des parois du composé est comprise entre 2 et 10 nm.

Le composé selon l'invention possède avantageusement une structure mésoporeuse comportant des pores de taille comprise entre 2 et 12 nm, de préférence entre 3 et 9 nm.

- 35 Le composé selon l'invention est avantageusement un solide qui présente au moins localement une ou plusieurs mésosstructure(s) choisie(s) parmi :

- les mésostructures mésoporeuses de symétrie hexagonale tridimensionnelle P63/mmc, de symétrie hexagonale bidimensionnelle P6mm, de symétrie cubique tridimensionnelle Ia3d, Im3m ou Pn3m ; ou
- les mésostructures de type vésiculaires ou lamellaires,
- 5 - les mésostructures de type vermiculaires.

En ce qui concerne la définition de ces différentes symétries et structures, on pourra se référer par exemple à Chemical Materials, vol.9, N° 12, pp. 2685-2686 (1997) ou encore à Nature, vol. 398, pp.223-226 (1999) ou encore dans Science Vol 269, pp 1242-1244 (1995)

- 10 D'autre part, les composés de l'invention présentent une bonne stabilité en température et une surface spécifique élevée, supérieure à  $650\text{m}^2/\text{cm}^3$  pour une température de calcination de 6 heures à  $500^\circ\text{C}$ . Cette surface spécifique exprimée en  $\text{m}^2/\text{cm}^3$  est obtenue en multipliant la surface généralement mesurée en  $\text{m}^2/\text{g}$  par la
- 15 nanométrique sont à base d'un composé de cérium, cette surface spécifique est comprise préférentiellement entre 100 et  $500\text{ m}^2/\text{g}$ .

Le procédé selon l'invention va maintenant être décrit.

Le procédé de préparation du produit selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- 20 1) on forme un mélange aqueux comprenant :
- une dispersion colloïdale d'alumine
  - au moins un agent texturant
  - une dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium dans laquelle le composé de cérium, de titane ou de zirconium est
- 25 fonctionnalisé par un agent de surface de formule X-A-Y dans laquelle :
- a) X est une fonction complexante du cation du composé de cérium, de titane ou de zirconium de la dispersion colloïdale;
  - b) A est un groupement de type alkyl linéaire ou ramifié ;
  - c) Y est un groupement amine ou hydroxy;
- 30 les dispersions colloïdales d'alumine et du composé de cérium, de titane ou de zirconium présentant une conductivité inférieure à  $25\text{mS}/\text{cm}$ ;
- 2) on élimine l'eau du mélange précité;
- 3) on élimine l'agent texturant.

- Avantageusement les dispersions colloïdales utilisées pour préparer le mélange
- 35 de l'étape 1 sont du type de celles décrites notamment dans les brevets EP 206 906 et EP 208 580 (notamment pour la dispersion colloïdale de cérium), ou dans Materials Letters 40 (1999) 52-58 (notamment pour la dispersion colloïdale d'alumine). Ces dispersions peuvent également être obtenues notamment par traitement acide et lavage

de dispersions de poudres ultrafines obtenues par exemple par des procédés de synthèse à haute température du type des combustions de chlorures métalliques dans une flamme, connus de l'homme du métier.

De façon préférentielle, la concentration en particules dans les dispersions  
5 utilisées selon l'invention exprimée en mole de cation est supérieure à 1 M.

La dispersion colloïdale d'alumine a de préférence un pH compris entre 3 et 6. De plus il est préférable d'utiliser une dispersion colloïdale d'alumine dont la taille des particules ou colloïdes est comprise entre 1 nm et 5 nm.

La dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium  
10 possède de préférence des particules ou colloïdes dont la taille moyenne est comprise entre 3 nm et 8 nm.

Les dispersions colloïdales d'alumine et de composé de cérium, de titane ou de zirconium utilisées sont purifiées par lavage par la technique d'ultrafiltration pour  
15 présenter le niveau de conductivité mentionné plus haut. La valeur de conductivité donnée plus haut s'entend pour une mesure faite sur des dispersions à pH compris entre 2 et 5 et à une concentration en cation de 1M. Cette conductivité mesurée dans ces conditions est ainsi inférieure à 25mS/cm, avantageusement inférieure à 8mS/cm.

Le milieu initial formé lors de l'étape (1) est un milieu aqueux, mais il peut également s'agir d'un milieu hydro-alcoolique, et de préférence dans ce cas d'un milieu  
20 eau/éthanol.

Le mélange préparé à l'issue de l'étape 1 comprend au moins un agent texturant.

Cet agent texturant présent dans le mélange est un composé amphiphile de type tensioactif, notamment un copolymère. La caractéristique essentielle de ce composé est qu'il est susceptible de former des phases cristal liquide dans le mélange réactionnel, de  
25 façon à conduire à la formation, d'une matrice minérale possédant une mésostructure organisée par mise en œuvre du mécanisme de texturation « LCT »: (Liquid Cristal Templating).

Cependant, de façon à mettre en œuvre un processus de texturation neutre qui présente l'avantage de conduire, à une augmentation de l'épaisseur des parois  
30 obtenues et donc à une amélioration de la stabilité de la structure finale, l'agent texturant utilisé dans le procédé selon l'invention est de façon préférentielle un composé non chargé dans les conditions de mise en œuvre du procédé.

Avantageusement, l'agent texturant selon l'invention est un tensioactif non ionique de type copolymère, et notamment choisi parmi les copolymères séquencés du type  
35 dibloc ou tribloc.

De préférence, dans le cas d'un procédé conduit en milieux aqueux ou hydro-alcoolique, on utilise un agent texturant non ionique de type copolymère séquencé, et plus préférentiellement un copolymère tribloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de

propylène)-poly(oxyde d'éthylène) dit PEO-PPO-PEO (encore appelé  $(EO)_x(PO)_y(EO)_z$  du type de ceux décrits notamment par Zhao et al. Dans le Journal of the American Chemical Society, vol. 120, pp. 6024-6036 (1998), et commercialisé sous le nom de marque générique de Pluronic® par BASF. Avantageusement on peut également mettre en œuvre des tensioactifs non ioniques tels que les poly(oxyde d'éthylène) greffés  $(EO)_xC_y$  commercialisés par Aldrich sous les noms de marques Brj® ou Tween®, ou encore des tensioactifs non ioniques à tête sorbitan du type de ceux commercialisés par Fluka sous le nom de marque Span®.

L'agent texturant peut aussi être un copolymère séquencé poly(oxyde d'éthylène)-poly(isopropène) ou un copolymère séquencé poly(oxyde d'éthylène)-poly(isoprène).

Selon l'invention la dispersion colloïdale du composé de cérium, de titane ou de zirconium est caractérisé en ce que le composé de cérium, de titane ou de zirconium est fonctionnalisé par un agent de surface de formule X-A-Y. L'agent de surface peut aussi se trouver sous forme libre au sein de la dispersion.

Cet agent de surface est un composé organique dans lequel A est un groupe alkyl linéaire ou ramifié, éventuellement substitué, qui peut par exemple comprendre de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 8 atomes de carbone.

La fonction X est une fonction complexante du cation métallique du colloïde de la dispersion colloïdale du composé de cérium, de titane ou de zirconium. Par fonction complexante, on entend une fonction qui permet la formation d'une liaison complexante entre le cation du colloïde, par exemple le cation cérium, et l'agent de surface. Cette fonction peut être une fonction du type phosphonate  $-PO_3^{2-}$ , ou phosphate  $-PO_4^{2-}$ , carboxylate  $-CO_2^-$ , ou sulfate  $-SO_4^{2-}$ , sulfonate  $-SO_3^{2-}$  par exemple.

La fonction Y est une fonction amine ou hydroxy. Elle peut être une fonction amine du type  $\square NH_2$ ,  $\square NHR_2$ , ou  $\square NR_3R_2$ , ou  $\square NH_4^+$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, désignant un hydrogène ou un groupement alkyle comprenant de 1 à 8 atomes de carbone. Elle peut également être une fonction OH. Parmi les agents à fonctions OH, on peut citer par exemple l'acide glycolique, l'acide gluconique, l'acide lactique, l'acide hydroxybenzoïque, le disodium phosphate de glycérol.

Parmi les agents de surface qui conviennent particulièrement à l'invention on peut mentionner les acides aminés, et notamment les acides aminés aliphatiques. Notamment on peut citer les acides aminés constitutifs des protéines de structure  $R\square CH(NH_2)\square COOH$  où R est un radical aliphatique. A titre d'exemple on peut mentionner la leucine, l'alanine, la valine, l'isoleucine, la glycine, la lysine.

L'agent de surface préféré selon l'invention est l'acide aminohexanoïque.

Avantageusement la quantité d'agent de surface utilisé pour fonctionnaliser le composé de cette dispersion est exprimée par le rapport Rb, déterminé par la formule suivante :

$$Rb = \frac{\text{Nombre de moles de fonction X}}{\text{Nombre de moles d'oxyde de cérium, de titane ou de zirconium}}$$

5 Le rapport Rb est avantageusement compris entre 0,1 et 0,5.

De préférence, la fonctionnalisation du composé de cérium, de titane ou de zirconium est réalisée par mise en contact d'une dispersion dudit composé avec l'agent de surface.

10 Selon une variante préférentielle de l'invention, la dispersion colloïdale d'alumine de départ peut aussi être une dispersion dans laquelle les colloïdes d'alumine peuvent être fonctionnalisés par un agent de surface du type X-A-Y, identique ou différent de l'agent de surface de la dispersion colloïdale du composé de cérium, de zirconium ou de titane.

15 De préférence, on effectue une élimination des molécules d'agent de surface éventuellement libre par lavage par ultrafiltration.

La formation du mélange de l'étape 1) du procédé selon l'invention se fait par simple mise en contact des constituants du mélange à savoir la dispersion d'alumine, l'agent texturant et la dispersion colloïdale fonctionnalisée selon la méthode décrite plus haut. Cette simple mise en contact se fait en milieux aqueux ou hydroalcoolique.

20 Les conditions de mise en œuvre de l'étape 1) sont telles qu'elles permettent d'obtenir à l'issue de l'étape 1) un mélange qui possède une conductivité (mesurée à une concentration en cation de 1M) qui est avantageusement d'au plus 25mS/cm. De préférence la conductivité du mélange (mesurée dans les mêmes conditions) sera d'au plus 8 mS/cm.

25 Pour obtenir une telle conductivité, on choisira des dispersions colloïdales présentant cette conductivité.

On utilise les dispersions colloïdales et l'agent texturant dans des quantités telles que le rapport :

$$30 \quad \phi = \frac{\text{volume des colloïdes}}{\text{volume des colloïdes} + \text{volume de l'agent texturant}}$$

35 soit de préférence compris entre 0,1 et 0,6, et plus particulièrement entre 0,1 et 0,4.

Par volume des colloïdes on entend la valeur obtenue en divisant la masse des colloïdes présents dans la ou les dispersions par la densité théorique du ou des colloïdes et par volume de l'agent texturant on entend la valeur obtenue en divisant la masse de l'agent texturant par la densité théorique de celui-ci.

40 La deuxième étape du procédé consiste à éliminer au moins en partie l'eau du mélange de départ. Cette étape peut être réalisée par évaporation à l'air libre ou sous



hotte aspirante, et de préférence à température ambiante. On peut effectuer l'évaporation avantageusement en couche mince, d'épaisseur inférieure à 5 mm. On peut également faire un séchage-atomisation en température.

La troisième étape du procédé de préparation du composé de l'invention consiste à éliminer l'agent texturant.

Cette étape peut être notamment réalisée par un traitement thermique. Dans ce cas, le traitement thermique est avantageusement réalisé suivant un profil de montée en température compris entre 0,2°C par minute et 3°C par minute, et de préférence suivant un profil de montée en température compris entre 0,5°C par minute et 2°C par minute, de façon à ne pas dégrader le matériau. Cette montée en température est généralement réalisée jusqu'à une température permettant l'élimination de l'agent texturant, de préférence jusqu'à une température de comprise entre 300°C et 600°C.

D'autre part, l'élimination de l'agent texturant peut également être réalisée par entraînement par un solvant. Il est à noter que l'entraînement par un solvant est facilité par le fait qu'on met en œuvre de façon préférentielle un composé amphiphile non chargé, ce qui induit une interaction agent texturant-matrice suffisamment faible pour permettre ce type d'élimination.

Avantageusement, le solide obtenu à l'issue de ces différentes étapes peut en outre être soumis à un traitement thermique supplémentaire, et notamment à une calcination. Le but de ce traitement thermique supplémentaire éventuel est d'augmenter la cristallinité du matériau obtenu, et d'éliminer les impuretés telles que les anions nitrates et les agents de surface.

Enfin l'invention concerne aussi les utilisation du composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné selon l'invention et du produit obtenu par le procédé selon l'invention comme catalyseur ou comme support de catalyseur notamment pour post combustion automobile.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

## EXEMPLES

30

Exemple 1 : Préparation d'un composé de nanoparticules de cérium dans une matrice d'alumine  $Al_2O_3$  avec un rapport  $(Al / Ce) = (0,1 / 0,9)$  mole et  $\phi = 0,2$

a) Préparation d'une dispersion colloïdale aqueuse de particules d'oxyde de cérium cristallisées de dimensions nanométriques :

35

Une dispersion colloïdale d'oxyde de cérium est préparée suivant le mode opératoire décrit à l'exemple 1 de la demande de brevet EP 208 580. La teneur en hydrate de cérium est de 65% en masse.

On additionne 300 g d'eau déminéralisée à 500 g d'hydrate de cérium redispersable.

- 5 Puis on réalise une dispersion à l'ultraturax pendant 15 mn à raison de 4500 tours / mn. La dispersion est centrifugée pendant 15 mn à raison de 4500 tours / mn. On récupère un culot humide.

- A ce culot humide, on ajoute 200 g d'eau déminéralisée, le volume total de la dispersion après addition d'eau étant de 300 ml. Après homogénéisation à l'ultraturax pendant 15  
10 mn, la dispersion est centrifugée pendant 45 mn à 4500 t / mn. On récupère un culot.

On ajoute de nouveau à ce culot humide de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume total de 600 ml. Après homogénéisation, on obtient une dispersion colloïdale limpide à l'œil que l'on concentre par ultrafiltration à 330 ml. On reprend avec de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume de 600 ml. On concentre jusqu'à 200 ml.

- 15 Après détermination de la perte au feu de la dispersion de densité 1,92, la concentration molaire en  $\text{CeO}_2$  est de 5,69 M ou 2,95 mole / Kg.

La fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  est réalisée de la manière suivante:

- A 400 g de dispersion colloïdale préparée comme décrite précédemment, on additionne  
20 une solution préparée par addition de 30,92 g d'acide aminohexanoïque dans 400 ml d'eau. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 16 heures. Le pH est de 4,6. La dispersion est de nouveau lavée par ultrafiltration par addition de deux volumes équivalent d'eau déminéralisée. On concentre jusqu'à 500 ml. La dispersion ainsi obtenue est à 2,08 mole / l.

- 25 Après dilution par de l'eau déminéralisée à 1 M/l, le pH de la dispersion est de 4,3 et la conductivité de la dispersion est de 3,15 mS/cm.

b) Préparation d'une dispersion colloïdale aqueuse de particules de tri hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) de dimensions nanométriques :

30

Une dispersion colloïdale de tri-hydroxyde d'aluminium est préparée selon le mode opératoire décrit ci-dessous :

Dans un réacteur double enveloppe équipé d'un système d'agitation et d'un condenseur, on additionne dans 150 g d'eau sous agitation, 121 g de sel d'aluminium  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

- 35 Après dissolution, on additionne à température ambiante 154 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  3,25 M à 5 ml /mn. Puis on additionne 45 g d'urée préalablement dissous dans 50 g d'eau.

Le milieu réactionnel est maintenu à 95°C pendant 16 heures .

Après refroidissement à température ambiante, le pH est pH 6,09.

La dispersion est transférée dans un bécher équipé d'une électrode de pH reliée à un dispositif de régulation de pH. On additionne sous agitation pendant une heure de l'acide chlorhydrique de manière à réguler le pH de la dispersion à pH 4. On laisse sous agitation une heure de plus.

La dispersion est lavé par 4 fois son volume par de l'eau déminéralisée par ultrafiltration sur membranes de 3 KD.

On concentre la dispersion par ultrafiltration et la détermination de l'extrait sec par calcination d'une aliquote à 1000°C indique une concentration de 1,1 mole en Al.

On ajuste par dilution par de l'eau déminéralisée la concentration de la dispersion à 1M en Al.

Le pH est égal à 4,65 et la conductivité est de 4,5 mS / cm. Par Cryo microscopie électronique à transmission, on visualise des nanoparticules de diamètre de 3 nm parfaitement individualisées.

#### c) Préparation du matériau mésostructuré :

Dans un bécher, on verse 200 g d'eau, puis 6,10 g de Pluronic P 123. Ce composé Pluronic P 123 est un copolymère amphiphile de type séquencé tri bloc en provenance de la société BASF ayant pour formule développée

$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$  et une masse moléculaire moyenne de 5750 g / mole. Le mélange réalisé a ainsi été mis sous agitation pendant deux heures. On a alors additionné de manière simultanée 56,3 ml de la dispersion colloïdale d'oxyde de cérium à 1 M précédemment décrite et 6,3 ml de la dispersion colloïdale de trihydroxyde d'aluminium 1 M précédemment décrite. On a poursuivi l'agitation durant 15 minutes.

La dispersion obtenue a ensuite été placée dans des boîtes de pétri en verre et a été soumise à une évaporation à 20°C pendant 5 jours sous hotte aspirante.

Le produit sec a été alors ensuite été transféré dans des nacelles en alumine. Le produit a été calciné à 500°C avec une montée en température de 1°C /mn et un palier de 6 heures.

Les quantités de copolymère amphiphile et de dispersion colloïdale ainsi utilisées vérifient le rapport  $\square = 0,2$ .

L'observation en microscopie électronique en transmission du matériau obtenu à l'issu de ces différentes étapes fait apparaître l'existence d'une texture.

Par ailleurs, le tracé des courbes d'adsorption - désorption BET azote montre une répartition monodisperse de la taille des pores.

- 5 La surface spécifique du matériau a été déterminée égale à  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le produit calciné à  $400^\circ\text{C}$  6h soit  $1360 \text{ m}^2/\text{cm}^3$

La surface spécifique du matériau a été déterminée égale à  $158 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le produit calciné à  $500^\circ\text{C}$  6h soit  $1075 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ .

- 10 La surface spécifique du matériau a été déterminée égale à  $110 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le produit calciné à  $600^\circ\text{C}$  6h soit  $748 \text{ m}^2/\text{cm}^3$

Par ailleurs, la taille moyenne des pores pour ces différents produits a été déterminée égale à 7 nm.

Le volume poreux déterminé par BET azote est  $v_p = 0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Par diffraction des rayons X, on observe des raies caractéristiques de la structure  $\text{CeO}_2$ .

15

Exemple 2 : Préparation d'un composé de nanoparticule de cérium dans une matrice d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CeO}_2$  avec un rapport  $(\text{Al} / \text{Ce}) = (0,25 / 0,75)$  mole et  $\phi = 0,22$

- 20 Dans un bécher, on a versé 200 g d'eau, puis 6,10 g de Pluronic P 123. Le mélange réalisé a ainsi été mis sous agitation pendant deux heures. On a alors additionné de manière simultanée 52,2 ml de la dispersion colloïdale d'oxyde de cérium à 1 M précédemment décrite et 17,4 ml de la dispersion colloïdale de tri hydroxyde d'aluminium 1 M précédemment décrite. On a poursuivi l'agitation durant 15 minutes.

- 25 La dispersion obtenue a ensuite été placée dans des boîtes de pétri en verre et a été soumise à une évaporation à  $20^\circ\text{C}$  pendant 4 jours sous hotte aspirante.

Le produit sec a été ensuite transféré dans des nacelles en alumine. Le produit a été calciné à  $500^\circ\text{C}$  avec une montée en température de  $1^\circ\text{C}/\text{mn}$  et un palier de 6 heures.

Les quantités de copolymère amphiphile et de dispersion colloïdale ainsi utilisées vérifient le rapport  $\phi = 0,22$ .

30

L'observation en microscopie électronique en transmission du matériau obtenu à l'issu de ces différentes étapes fait apparaître l'existence d'une texture.

La surface spécifique du matériau a été déterminée égale à  $127 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $500^\circ\text{C}$  soit  $784 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ .

- 35 Par ailleurs, la taille moyenne des pores a été déterminée égale à 9 nm

Le volume poreux déterminé par BET azote est  $v_p = 0,325 \text{ cm}^3/\text{g}$

## REVENDECATIONS

- 1- Composé mésostructuré ou mésoporeux ordonné comprenant une phase minérale d'alumine, au sein de laquelle sont dispersées des particules au moins partiellement cristallines d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium, caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 100 nm<sup>2</sup>.
- 2- Composé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il présente une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont d'au plus 25 nm<sup>2</sup>.
- 3- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente un taux de cristallinité global en volume d'au moins 10%.
- 4- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente un taux de cristallinité global en volume d'au moins 30%.
- 5- Composé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les particules sont des particules de cérium et, où l'alumine et le cérium sont présents en quantité telle que le rapport atomique  $Ra = Al / (Ce + Al)$  est d'au plus 50%, de préférence au plus 25%.
- 6- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'épaisseur globale des parois du composé mésostructuré est comprise entre 2 et 10 nm.
- 7- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les particules dispersées dans la phase minérale sont des particules de diamètre de 3nm à 5nm.
- 8- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en qu'il comporte des pores de taille comprise entre 2 et 12 nm, de préférence entre 3 et 9 nm.
- 9- Composé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente au moins localement une ou plusieurs mésostructure(s) choisie(s) parmi :
- les mésostructures mésoporeuses de symétrie hexagonale tridimensionnelle P63/mmc, de symétrie hexagonale bidimensionnelle P6mm, de symétrie cubique tridimensionnelle Ia3d, Im3m ou Pn3m ; ou
  - les mésostructures de type vésiculaires ou lamellaires,

- les mésostructures vermiculaires.

10- Procédé de préparation du produit selon les revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5           1) on forme un mélange aqueux comprenant :
- une dispersion colloïdale d'alumine;
  - au moins un agent texturant;
  - une dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium
- 10           dans laquelle le composé de cérium, de titane ou de zirconium est fonctionnalisé par un agent de surface de formule X-A-Y dans laquelle :
- a) X est une fonction complexante du cation du composé de cérium, de titane ou de zirconium de la dispersion colloïdale;
  - b) A est un groupement de type alkyl linéaire ou ramifié ;
  - c) Y est un groupement amine ou hydroxy;
- 15           les dispersions colloïdales d'alumine et du composé de cérium, de titane ou de zirconium présentant une conductivité inférieure à 25mS/cm;
- 2) on élimine l'eau du mélange précité;
- 3) on élimine l'agent texturant.

- 20   11- Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que l'on utilise une dispersion colloïdale d'alumine dont le pH est compris entre 3 et 6.

- 12- Procédé selon l'une des revendications 10 à 11 caractérisé en ce que l'on utilise une dispersion colloïdale d'alumine dont les colloïdes ont une taille comprise entre 1 et
- 25   5 nm.

- 13- Procédé selon l'une des revendications 10 à 12 caractérisé en ce que l'on utilise un agent texturant qui est un tensioactif non ionique de type copolymère, et notamment choisi parmi les copolymères séquencés du type dibloc ou tribloc.

- 30           14- Procédé selon la revendications 13 caractérisé en ce que l'on utilise un agent texturant choisi parmi les copolymères tribloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) ou les poly(oxyde d'éthylène) greffés ou les copolymères séquencés poly(oxyde d'éthylène)-poly(isopropène) ou les copolymère
- 35   séquencés poly(oxyde d'éthylène)-poly(isoprène).

- 15- Procédé selon l'une des revendications 10 à 14 caractérisé en ce que l'on utilise une dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium dans

laquelle la quantité d'agent de surface est exprimée par le rapport Rb (Rb = nombre de moles de fonction X / nombre de moles d'oxyde de cérium, de titane ou de zirconium), qui est compris entre 0,1 et 0,5.

- 5 16- Procédé selon l'une des revendications 10 à 15 caractérisé en ce que l'on utilise une dispersion colloïdale d'un composé de cérium, de titane ou de zirconium dont la taille moyenne des colloïdes est comprise entre 3 et 8 nm.
- 10 17- Procédé selon l'une des revendications 10 à 16 caractérisé en ce que l'on utilise un agent de surface qui est un acide aminé, plus particulièrement un acide aminé aliphatique.
- 15 18- Procédé selon l'une des revendications 10 à 17 caractérisé en ce que l'on forme, à l'étape 1), un mélange dont la conductivité, mesurée à une concentration de 1M, est d'au plus 25 mS/cm.
- 20 19- Procédé selon l'une des revendications 10 à 18 caractérisé en ce que l'on forme à l'étape 1) un mélange dont la conductivité, mesurée à une concentration 1M, est d'au plus 8 mS/cm.
- 25 20- Procédé selon l'une des revendications 10 à 19 caractérisé en ce que l'on utilise les dispersions colloïdales et l'agent texturant dans des quantités telles que le rapport  $\phi$  ( $\phi$  = volume des colloïdes / volume des colloïdes + volume de l'agent texturant) est compris entre 0,1 et 0,6, et plus particulièrement entre 0,1 et 0,4.
- 30 21- Procédé selon l'une des revendications 10 à 20 caractérisé en ce qu'on élimine l'eau du mélange de départ par évaporation ou par un séchage-atomisation.
- 22- Procédé selon l'une des revendications 10 à 21 caractérisé en ce que l'on élimine l'agent texturant par un traitement thermique.
- 35 23- Procédé selon l'une des revendications 10 à 22 caractérisé en ce que l'on réalise la fonctionnalisation du composé de cérium, de titane ou de zirconium par mise en contact d'une dispersion colloïdale dudit composé avec l'agent de surface.
- 24- Utilisation du produit obtenu selon l'une des revendications 1 à 9 et du produit obtenu par le procédé selon l'une des revendications 10 à 23 comme catalyseur ou comme support de catalyseur notamment pour post combustion automobile.



# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2836067

N° d'enregistrement  
national

FA 614418  
FR 0201924

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 01 32558 A (RHODIA CHIMIE) 10 mai 2001 (2001-05-10) * revendications 1-34 * * page 6, ligne 21 - page 12, ligne 33 * * page 16, ligne 10 - ligne 13 * ---	1-24	B01J20/08 C01F7/02 B01J20/30 B01J20/28 B01J21/04 B01J35/10
A	WO 99 57061 A (MICHIGAN STATE UNIVERSITY) 11 novembre 1999 (1999-11-11)  * revendications 1-3,6,8,9,19,21,26,29,31,34 * * page 20, ligne 27 - page 21, ligne 23 * * exemples 10,13-16 * ---	1,5, 9-15,21, 22,24	
A	WO 01 74713 A (THE UNIVERSITY OF QUEENSLAND) 11 octobre 2001 (2001-10-11)  * revendications 1-9 * * exemples 1-3 * ---	1,9-11, 13,14, 21,22,24	
A	EP 0 891 947 A (BASF AG) 20 janvier 1999 (1999-01-20)  * revendications 1,3,6,7,9 * * colonne 2, ligne 6 - colonne 5, ligne 2 * * colonne 6, ligne 18 - ligne 41 * ---	1,9,10, 15,21, 22,24	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)  C01B C01F B01J
A	EP 0 974 555 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 26 janvier 2000 (2000-01-26) -----		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 décembre 2002		Rigondaud, B	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



2836067

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0201924 FA 614418**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 16-12-2002  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0132558 A	10-05-2001	FR 2800300 A1	04-05-2001
		AU 1286601 A	14-05-2001
		EP 1228001 A1	07-08-2002
		WO 0132558 A1	10-05-2001
		NO 20022068 A	02-07-2002
WO 9957061 A	11-11-1999	US 6027706 A	22-02-2000
		AU 3882799 A	23-11-1999
		WO 9957061 A1	11-11-1999
WO 0174713 A	11-10-2001	WO 0174713 A1	11-10-2001
		AU 4395401 A	15-10-2001
EP 0891947 A	20-01-1999	DE 19730125 A1	21-01-1999
		EP 0891947 A1	20-01-1999
		US 6238701 B1	29-05-2001
EP 0974555 A	26-01-2000	FR 2781477 A1	28-01-2000
		EP 0974555 A1	26-01-2000
		JP 2000095516 A	04-04-2000
		US 6214312 B1	10-04-2001

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82